

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-512272

(P2002-512272A)

(43) 公表日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 F 2/01		C 0 8 F 2/01	4 G 0 7 5
B 0 1 J 19/00	3 0 1	B 0 1 J 19/00	3 0 1 A 4 J 0 1 1
	19/24		Z 4 J 1 0 0
C 0 8 F 2/06		C 0 8 F 2/06	
20/10		20/10	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-544700(P2000-544700)  
 (86) (22) 出願日 平成11年3月17日 (1999. 3. 17)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年10月17日 (2000. 10. 17)  
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 1 7 3 4  
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 5 4 3 6 2  
 (87) 国際公開日 平成11年10月28日 (1999. 10. 28)  
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 1 6 8 8 6 . 1  
 (32) 優先日 平成10年4月17日 (1998. 4. 17)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 E P (A T , B E , C H , C Y ,  
 D E , D K , E S , F I , F R , G B , G R , I E , I  
 T , L U , M C , N L , P T , S E ) , A U , B R , C  
 A , C N , I N , J P , K R , M X , N Z , U S

(71) 出願人 シーメンス・アクシヴァ・ゲーエムベーハ  
 ー・ウント・コンパニー・カーゲー  
 ドイツ連邦共和国デー-65926 フランク  
 フルト・アム・マイン  
 (72) 発明者 ビュサル, デトレフ  
 ドイツ連邦共和国デー-63303 ドライア  
 イヒ, オーデンヴァルトリング 110アー  
 ヴァッハセン, オラフ  
 ドイツ連邦共和国デー-65929 フランク  
 フルト・アム・マイン, ヨハネスアレ  
 ー  
 (74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーの連続製造方法および同装置

## (57) 【要約】

2種の反応パートナー（出発物質）を別々の貯留装置  
 2、3、4および5に貯蔵し、そして過圧を用いて、加  
 熱された熱交換器11、12経由でマイクロミキサー1  
 8へと、計量ポンプであることができる制御、計量装置  
 6、7により輸送する。熱交換器11、12中で、出発  
 物質は、いずれのケースでも別個に、マイクロミキサー  
 18での混合操作中に、所要反応温度が直ちに達成され  
 る程度まで加熱される。重合は、直列で接続されている  
 チューブ21、22、23より成る下流のチューブ型反  
 応器20中で起こる（図1）。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の反応パートナー（出発物質）をマイクロミキサーを通して案内し、そしてお互いを合流、混合させる、ポリマーを連続製造するための方法であって、該出発物質がマイクロミキサー（18）に入る前に、該出発物質を、それら出発物質が該マイクロミキサー（18）に入った後に所要反応温度に達する程度まで予熱する工程を含んで成り、この場合該出発物質は、双峰モル質量分布または高分子量画分の形成が抑えられ、そして該モノマー反応パートナーの重合が該マイクロミキサーの下流にあるチューブ型反応器（20）の中で起こるような方法で、該マイクロミキサー中で、拡散および／または乱流によりお互いに混合される、上記の方法。

【請求項2】 モル質量分布の数平均 $M_n$ と重量平均 $M_w$ とを有するポリマー中に、理想的に混合された状態での遊離ラジカル重合による分布幅 $M_n/M_w$ が確立されるような方法で反応を行う、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 スチレンが添加され、そして溶媒を含んでいるアクリレート系モノマーより成る一方の出発物質が、第一の加熱された熱交換器（11）を流通する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 スチレンが添加されていない、溶媒を含んでいるアクリレート系モノマーより成る一方の出発物質が、加熱された熱交換器（11）を流通する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 遊離ラジカル開始剤と溶媒より成る他方の出発物質を第二の熱交換器（12）を通過させる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 モノマー／溶媒の出発物質と開始剤／溶媒の出発物質とを、マイクロミキサーに1：1～10：1、特に9：1の混合比で供給する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 反応パートナーのための貯留装置（2、3；4、5）、計量、制御装置（6、7）、濾過装置（8～10、17、29）を装備し、そして予備ミキサー（19）を具え、または具えていない、ポリマーを連続製造するための装置において、各ケースとも、加熱された熱交換器（11；12）がモノマー／溶媒の出発物質のための貯留装置（2、3）および開始剤／溶媒の出発物質の

ための貯留装置（４、５）の両装置の下流にそれぞれ接続されており、二つの該熱交換器は各々ライン（２７、２８）を経由してマイクロミキサー（１８）に接続されており、そして該マイクロミキサー（１８）は、溶液ポリマー用の排出容器（２４）に接続されているチューブ型反応器（２０）に接続されている、上記の装置。

【請求項８】 マイクロミキサー（１８）が予備ミキサー（１９）を介してチューブ型反応器（２０）に接続されている、請求項７に記載の装置。

【請求項９】 熱交換器（１１；１２）が反応温度よりも低い温度から反応温度まで予熱される、請求項７に記載の装置。

【請求項１０】 マイクロミキサー（１８）が、星型形状に配置されている多数の混合単位（３０）を具えるマイクロミキサー配置より成り、そして１混合単位当たりのチャンネル（３１）の数が $2 \times 16 \sim 2 \times 18$ 本である、請求項７に記載の装置。

【請求項１１】 チューブ型反応器（２０）が冷却された排出ライン（２５、２６）を経由して排出容器（２４）に排出する、請求項７に記載の装置。

【請求項１２】 排出容器（２４）が、攪拌機をモーターＭで回転させることができる攪拌機付きタンクである、請求項１１に記載の装置。

【請求項１３】 チューブ型反応器（２０）が、それぞれ別々に加熱することができる、直列に接続されている複数のチューブ（２１、２２、２３）より成っている、請求項７に記載の装置。

【請求項１４】 チューブが各々ミキサーを内蔵している、請求項１３に記載の装置。

【請求項１５】 排出ライン（２５、２６）の各々の中に制御弁（３２、３３）が配置され、それによってチューブ型反応器（２０）の中の運転圧力を、該チューブ型反応器中の反応混合物が沸騰するのを避けるような方法で制御することができるようにしている、請求項１１に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、少なくとも2種の反応パートナー（出発物質）をマイクロミキサーを通して案内し、そしてお互いを合流、混合させるポリマーの連続製造方法および同装置に関する。

## 【0002】

反応パートナーは、例えば1種または2種以上の液状または溶解したモノマーと1種または2種以上の開始剤である。

DE-A 19 41 266号明細書には、少なくとも2種の反応パートナーが、空間的に分離されているマイクロストリーム（microstream）に、それらの各々に指定された複数のマイクロチャンネル（microchannel）により分割され、それらマイクロストリームが次に混合兼反応区画室に出ていく、ガス状および／または液状反応パートナー間で化学反応を行う方法が開示されている。マイクロストリームは、出発物質の流体ラメラの形状で、マイクロチャンネルから混合／反応区画室へと、各出発物質に対して等しい流量で出ていく。出発物質の各流体ラメラはもう一つの出発物質の流体ラメラに直に隣接する混合、反応区画室に案内されて、隣接するそれら流体ラメラが拡散および／または乱流により互いに混合される。

## 【0003】

混合には、少なくとも一つの混合チャンバーと、混合されるべき流体をその混合チャンバーに供給するための、上流の案内部材を具える微細構造ラメラ混合物と称されるものが利用される。案内部材は、マイクロミキサー（micromixer）の長軸に対してある傾斜角で、またはその長軸を横切る方向に延びるチャンネルが貫通している、互いに層状に重なった複数の板状要素から構成することができる。隣接する要素のチャンネルは接触することなく交差し、そして混合チャンバーに開いている。マイクロミキサーの構造に関するもう一つの可能性は、平行なチャンネル配置である。混合されるべき流体は反対方向からミキサーに流入し、混合されて、その方向に対して垂直な方向に混合チャンバーへと出ていく。ミキサーは反応パートナーを互いに密接させ、即ちそれらパートナーを互いによく混合する。引用文献が暗示するように、混合の質と、混合手段の所望とされる生成物

の収率に及ぼす効果とは、反応の速度論で与えられる化学反応速度の混合速度に対する比率に大きく依存する。化学的に遅い反応の場合、これら反応は一般に混合速度よりもかなり遅く進行する。化学反応速度と混合速度が同じオーダーである場合、使用されている反応器中、および一般にマイクロミキサーである混合手段中における反応の速度論と局所的な乱流特異性の混合挙動との間に複雑な相互作用が生ずる。化学反応速度が混合速度よりもかなり速い場合は、反応速度と収率は、混合によって、即ち反応パートナーの局所的時間依存性速度と濃度場とによって本質的に決まる。

#### 【0004】

従来法では、速い反応を行うために多数の混合手段、即ちミキサーを使用することが普通である。この場合、攪拌機、タービンまたはローター固定子系のような動的ミキサーと、ケニックス (Kenics) ミキサー、SMVミキサーおよびジェットミキサーのような静的ミキサーとの間には区別が付けられる。

#### 【0005】

添加剤を含みまたは含まないアクリレート系モノマーの溶液重合の分野では、通常バッチ技術または半バッチ技術が用いられるが、それらは、ポリマーのバッチ式製造であるために、均一な生成物の品質を保証し得ない。公知のバッチ技術または半バッチ技術の、溶液ポリマーの連続製造への転換には、このタイプのポリマーは高分子量では溶媒に不溶になることがあると言う程度まで問題が付随する。溶液付加ポリマーと定義されるポリマーの場合、モル質量分布の中にそのポリマーの高分子量画分は少ない。この高分子量画分は、とりわけ、モノマーと開始剤との混合が初めは貧弱であることによって形成される可能性がある。開始剤の局所的不足が、遊離ラジカル重合の場合1秒未満の時間以内に形成することが知られている非常に高い重合度を有する巨大分子を形成させ得るからである。これらの高分子量画分はモル質量分布を相当に広げ、双峰モル質量分布の形成までに至らしめるのである。これは、反応器系中に所望とされない沈着物を形成させる。反応器器壁、内部構造物等々のような固体表面によって不溶性分子が溶液から沈殿せしめられるのが有利であることは知られている。混合操作および熱移動を強化するために静的ミキサーを装備していることが多いチューブ型反応器では

、大きい、従って好ましくない表面／容積比がある。このことは、匹敵する容量を有する攪拌機付きのタンク型バッチ反応器と比較して、その反応器系中における沈着物形成の可能性がより大きいと想定しなければならないことを意味する。このような沈着物の形成は、連続運転されるチューブ型反応器の場合、その系を閉塞に至らしめる可能性があり、従って長期運転を全く許さなくなる。生成物の混合物中における高モル質量を有するポリマーの量は、そのプロセスが非常に長い期間にわたって運転されるために、チューブ型反応器を閉塞させるのに、一般に少量で十分である。チューブ型反応器の場合であって、計量中の反応器の始動時に、システム依存性混合部全体にわたって反応混合物の均質化が貧弱である場合、特にこの混合部で強度な沈着物の形成が起こる可能性がある。

【 0 0 0 6 】

アクリレート系モノマーに関し、これらは、DE-A 40 27 594号明細書に記載されるとおり、例えばコポリマーとなることができる。これらの付加コポリマーは、もしかしてアルキルエステル、および共重合性ビニルモノマーを含みまたは含まない $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の官能化アルキルエステルに基づくかも知れない。更なるモノマーは、例えばスチレンである。

【 0 0 0 7 】

EP 0 749 987 A1号明細書には、連続アニオン重合法が開示される。この場合、モノマー系は少なくとも1種の(メタ)アクリル酸モノマーより成る。開始剤はアニオン重合に用いられる有機金属化合物より成る。このタイプの反応は0.2～0.3秒以内に完全な転化に至ってしまう非常に速い反応であるので、上流にマイクロミキサーを具える断熱性チューブ型反応器が連続反応操作のために開発された。マイクロミキサーは乱流混合・接線流式ミキサーである。ミキサー中の滞留時間は約0.05秒である。出発物質(モノマー類、溶媒および開始剤)は、反応がミキサー中で始まらないようにするために、ミキサーに供給される前に-14～-40℃に冷却される。反応はチューブ型反応器中で起こる。断熱反応操作であるために、モノマー-開始剤系に依存して、44～91℃の最終温度が達成される。

【 0 0 0 8 】

上記の従来法を起点として、本発明の目的は、反応器系の閉塞、即ち詰まりが実質的に回避され、装置を中断なしに比較的長い期間運転することができる、遊離ラジカル溶液ポリマーの連続製造法および同装置を提供することである。

#### 【 0 0 0 9 】

この目的は、本発明によれば、初めに述べたタイプの方法、即ち出発物質がマイクロミキサー（18）に入る前に、それら出発物質を、それらがマイクロミキサーに入った後に所要反応温度に達する程度まで予熱し、その場合それら出発物質は、双峰モル質量分布または高分子量画分の形成が抑えられ、そしてモノマー反応パートナーの重合が上記マイクロミキサーの下流にあるチューブ型反応器の中で起こるような方法で、そのマイクロミキサー中で、拡散および／または乱流により混合されるような方法で達成される。この目的には、混合が直ちに起こること、即ち混合時間が個々のポリマー鎖を形成する反応時間よりも短いことが必要である。好ましい混合時間は、反応時間に依存するが、1秒から瞬間混合までの範囲内である。典型的な反応時間は当業者にはよく知られており、それは、反応のタイプと温度に依存するが、ミリセカンドオーダーの時間から数秒までの範囲内である。予熱の結果、所要反応温度はこれをマイクロミキサーに入った直後に達成させることが可能である。

#### 【 0 0 1 0 】

本発明による方法の特定の態様は実施態様項に開示されている。

本方法の展開態様において、スチレンが添加され、かつ溶媒を含んでいるアクリレート系モノマーより成る一方の出発物質が、第一の加熱された熱交換器を通過せしめられる。場合によっては、スチレンが添加されていないが、溶媒を含んでいるアクリレート系モノマーより成る一方の出発物質が、加熱された熱交換器を流通する。

#### 【 0 0 1 1 】

加えて、遊離ラジカル開始剤と、適切ならば溶媒より成る他方の出発物質が、第二の加熱された熱交換器を通過せしめられる。

本方法を実施するに際して、モノマー／溶媒の出発物質および開始剤／溶媒の出発物質は、マイクロミキサーに1：1～10：1、特に9：1の混合比で供給

される。

【0012】

反応パートナーのための貯留装置、計量、制御装置、濾過装置を装備し、そして予備ミキサーを具え、または具えていないポリマーの連続製造装置は、各ケースとも、加熱された熱交換器がモノマー、および適切ならば溶媒より成る出発物質のための貯留装置、並びに開始剤、および適切ならば溶媒より成る出発物質のための貯留装置の両装置の下流にそれぞれ接続されており、上記の両熱交換器は各々ラインを介してマイクロミキサーに接続されており、そしてそのマイクロミキサーは、溶液ポリマー用の排出容器に接続されているチューブ型反応器に接続されていることを特徴とする。

【0013】

本発明による装置の更なる展開態様は、請求項8～15の特徴から取ることができる。

本発明による方法（その態様を含む）は、公知の方法がアニオン重合に関するのに対して、本発明による方法は遊離ラジカル重合に関するという事実によってEP 0 749 987 A1号明細書の公知の方法とは区別される。かくして、異なる開始剤系が使用される。公知の方法は、さらに、チューブ型反応器の断熱温度様式に基づく。本発明の新規な方法は、定義された設定可能温度を有する制御された温度様式を含んで成ることができるもので、その温度様式は遊離ラジカル重合の反応操作に好都合なものである。公知の方法においては、出発物質はマイクロミキサーに $-13 \sim -40^{\circ}\text{C}$ で供給される。加熱は後続の重合で生成する反応熱によって行われる。この新規な方法では、出発物質の流れは、混合後に、好ましくはそのマイクロミキサーに入った直後に、マイクロミキサーの中が、例えば $120^{\circ}\text{C}$ （反応のタイプに依存する）の出発温度となるような方法で予熱される。反応混合物を加熱することになる過剰の反応熱は、常用の冷却系によってその系から除去することができる。公知の方法と本発明による新規な方法とで出発温度が異なっていることにより、公知の方法では、その反応はマイクロミキサーの下流に接続されているチューブ型反応器中で専ら起こる。本発明の新規な方法では、反応は早くもマイクロミキサー中で起こり得る。公知の方法では、マイクロミキ



サーは混合が乱流で専ら行われる接線流式ミキサーによると説明されている。この新規な方法では、ラメラ構造を有し、拡散および／または乱流で混合するマイクロミキサーが好ましい。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明においては、混合を改善するためにマイクロミキサーが用いられる。このマイクロミキサーの中で、混合されるべき出発物質の二つの流れが、非常に薄いラメラチャンネルによって、それら流れが接するや否や出発物質のマイクロ範囲 (micro range) での混合が存在するようになる、そのような方法で合流される。この構造のために、このようなマイクロミキサーでは、極めて高い表面／容積比がもたらされ、その結果混合系における沈着物の形成可能性、従ってマイクロミキサーの閉塞可能性が著しく増大することになる。極めて小さいチャンネルが存在する。しかし、驚くべきことに、出発物質の混合が非常に良好であるために、高分子量画分の形成が回避可能であり、そのためモル質量分布の中には不溶性の高分子量画分は形成されず、しかも、表面／容積比が極めて高いにも係わらず、反応器系中で沈着物の形成は起きない。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明は、以下において、図面を参照してさらに詳細に説明される。

図 1 は、装置 1、即ち溶液ポリマーの製造プラントのフローチャートを示すものである。出発物質は、貯留装置 2 および 3 に貯蔵されているモノマー／溶媒混合物と、貯留装置 4 および 5 に含まれている開始剤／溶媒混合物である。貯留装置 2 は攪拌機がモーター M で回転される攪拌機型ミキサーを含んでいる。貯留装置 2 は計量、制御装置 6 を介して貯留装置 3 に接続されているが、その貯留装置 3 には、貯留装置 4 と全く同様に、窒素を、例えば図示されない方法で仕込むことができる。モノマー／溶媒混合物は、貯留装置 3 から、その混合物から不純物を全て濾別する濾過装置 8 が取り付けられているラインを経由して加熱された熱交換器 11 の中に流入し、そしてこの熱交換器から加熱されたライン 27 および濾過装置 17 を経由してマイクロミキサー 18 の中に流入する。マイクロミキサー 18 は商業的に入手できる多種多様なデザインを持つマイクロミキサーの内の一つである。

## 【 0 0 1 6 】

開始剤／溶媒混合物は、貯留装置 4 から、濾過装置 9 および 2 9 を経由して加熱された熱交換器 1 2 を通過せしめられる。開始剤／溶媒混合物用の他方の貯留装置 5 は、濾過装置 1 0 および計量、制御装置 7 を介して、濾過装置 9 および 2 9 が配置されているラインに接続されている。熱交換器 1 2 も、同様に、加熱されたライン 2 8 を経由してマイクロミキサー 1 8 に接続されている。ライン 2 7 を加熱するための加熱媒体のために、その加熱媒体がライン 2 7 の出口で取り出され、予備ミキサー 1 9、マイクロミキサー 1 8 および計量、制御装置 1 3 を経由してライン 2 7 の出発点まで戻される閉回路が設けられている。この場合、加熱装置 1 5 が閉回路を流通している加熱媒体を加熱する。ライン 2 8 も同様の方法で加熱されるが、この場合ライン 2 8 の終点における加熱媒体は計量、制御装置 1 4 を経由してライン 2 8 の出発点に戻される。この閉回路中の加熱媒体は加熱装置 1 6 により加熱される。熱交換器 1 1、1 2 は反応温度より低い温度から反応温度まで予熱される。例えば、この温度は 5 0 ～ 1 8 0 ℃ の範囲内である。

## 【 0 0 1 7 】

図 2 および 3 を参照してより詳細にさらに説明されことになろうマイクロミキサー 1 8 の下流には予備ミキサー 1 9 が接続されているが、別態様として、適切な場合は、この予備ミキサーは省くこともできる。この予備ミキサーにチューブ型反応器 2 0 が接続されている。チューブ型反応器 2 0 は、例えば 3 本の別々に加熱可能なチューブ 2 1、2 2 および 2 3 より成り、その各々は、例えば 1 m の長さを有する。加熱されたチューブ 2 1、2 2、2 3 にはミキサーが完全に内蔵 (pack) されているが、この場合チューブ 2 1 および 2 2 中には、例えばケニックスミキサーが配置され、またチューブ 2 3 中にはズルツァー (Sulzer) SMX ミキサーが配置される。チューブ 2 1、2 2、2 3 は静的ミキサーを備えるのが好ましいが、それらチューブをミキサーなしで作動させることも同様に可能である。チューブ 2 1 および 2 2 は呼称直径が例えば 1 0 mm であり、一方チューブ 2 3 は呼称直径が 2 0 mm である。チューブ型反応器 2 0 のチューブの呼称直径は自由に選び得るもので、それらは溶液ポリマーの所望とされる処理量で決まる。同様に、予備ミキサー 1 9 として、例えば、呼称直径が 5 mm であることができるズル

ツァーSMXミキサーを使用することができる。チューブ型反応器20の3本のチューブ21、22および23の総容積は、記載されたチューブ直径においては約0.5Lである。

【0018】

チューブ型反応器20に代えて、例えば加熱されたミキサーを含んでいる他の反応器を後一反応部で使用できる可能性もある。

モノマー／溶媒混合物および開始剤／溶媒混合物は、マイクロミキサーに1：1～10：1、特に9：1と言う定義された混合比で供給される。出発物質とも称されるこれら2種の反応パートナーはマイクロミキサーを通過せしめられ、そしてそのマイクロミキサーの混合、反応区画室中で合流せしめられる。これら2種の出発物質は、上流の熱交換器11および12によって、マイクロミキサー18中での混合操作中に、例えば60～180℃の必要とされる反応温度が直ちに達成される程度まで加熱される。反応温度はそれぞれの反応パートナーに依存し、従って上記範囲には限定されない。これら2種の反応パートナーの重合は下流のチューブ型反応器20の中で起こる。上記モノマー混合物についてのモル質量、転化率および粘度は、それぞれの開始剤またはその濃度によって、またチューブ型反応器部の加熱および反応パートナーのチューブ型反応器20中滞留時間によって決まる。

【0019】

一方の反応パートナーは、例えばスチレンが添加されまたは添加されていないアクリレート系モノマーと溶媒とから成る出発物質である。他方の反応パートナーは1種または2種以上の遊離ラジカル開始剤と溶媒より成る。

【0020】

チューブ型反応器20は排出ライン25および26を経由して溶液ポリマー用の排出容器24に接続されている。排出ライン25、26の各々には制御弁32、33が配置され、それらによってチューブ型反応器20中の運転圧力が調節できるようになっている。制御弁32、33を用いて、チューブ型反応器20の下流反応器部中の運転圧力が、例えばそのチューブ型反応器中の反応混合物が沸騰するのを妨げる $2 \times 10^5 \sim 5 \times 10^6 \text{Pa}$ の範囲に調節される。排出ライン25お

よび26は冷却される。排出容器24は攪拌機がモーターMによって回転される攪拌機付きタンクである。

#### 【0021】

図2はマイクロミキサー18の透視平面図であって、自体公知の静的マイクロミキサーである。マイクロミキサー18は、星型形状で配置されている多数の混合単位30を有するマイクロミキサー配置から成る。1混合単位当たりのチャンネル31（図3を参照）の数は $2 \times 16 \sim 2 \times 18$ 本である。マイクロミキサー18において、互いに混合される反応パートナー、即ち出発物質は、ラメラチャンネル31により、反応流れの出口で出発物質がマイクロ範囲で混合するような方法で合流せしめられる。マイクロミキサー18中のチャンネルは、普通はミキサー系中における沈着物形成の可能性を、従ってマイクロミキサー18の閉塞官能性を著しく高める、極めて大きな表面／容積比を有しているけれども、出発物質の混合が非常に良好であることで、モル質量分布中での高分子量画分の形成が回避される。かくして、表面／容積比が極めて大きいにも係わらず、沈着物の形成は起きない。このことは、図4aおよび4bを参照してさらに詳細に説明される。

#### 【0022】

明らかに、商業的に入手することができる、別の配置を有するマイクロミキサーも使用し得る。

二つの図面4aおよび4bには、試料がチューブ型反応器20の下流と排出容器24から採取されたものの、ゲル透過クロマトグラフィーで記録されたモル質量分布が示される。それらのグラフは、溶液ポリマーのモル質量に対する標準化頻度 (standardized frequency)  $W(\log M)$  を表す。モノマー類と開始剤のための溶媒はいずれの場合もテトラヒドロフランであって、その溶媒中のポリマー濃度は5.61～5.64 g/Lであった。UV信号曲線は連続の線で示され、一方RI信号曲線は一点鎖線で示されている。RIは屈折計指数、即ち屈折率である。

#### 【0023】

マイクロミキサー18を用いずに製造された溶液ポリマーに関する図4aにおいて、 $> 10^5$  g/molのモル質量の所に高分子量画分が存在することが明白に

分かる。マイクロミキサー 18 を使用して製造された図 4 b に示される溶液ポリマーとの比較は、その溶液ポリマー中には  $> 10^5 \text{ g/mol}$  のモル質量を有する高分子量画分は存在せず、従って高表面／容積比であるにも係わらず、ちょうど下流チューブ型反応器 20 におけるように、マイクロミキサー中では事実上沈着物の形成は起きないことを示している。

#### 【0024】

反応は、一般に、モル質量分布の数平均  $M_n$  および重量平均  $M_w$  を有するポリマー中に、理想的に混合された状態での遊離ラジカル重合による分布幅  $M_n/M_w$  が確立されるような方法で行われる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明による化学反応を実施するための装置のフローチャートを示す。

##### 【図2】

本発明による装置で使用されるマイクロミキサーの、一つの例としての平面図を示す。

##### 【図3】

多数のチャンネルを各供給側に有するマイクロミキサーの、一つのミキサー単位の平面図を示す。

##### 【図4】

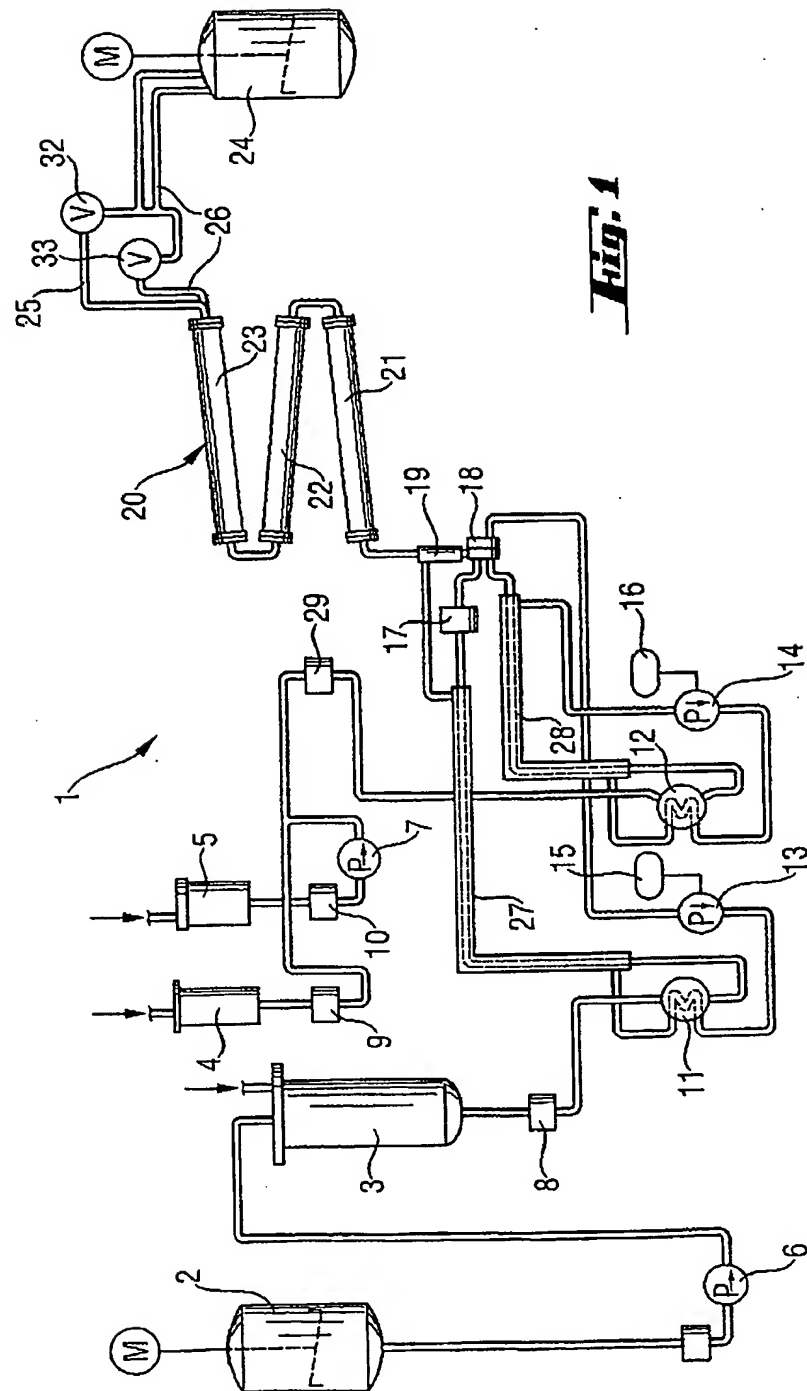
図 4 a は、マイクロミキサーを使用しないで製造された溶液ポリマーのモル質量分布を示す。図 4 b は、マイクロミキサーを使用して製造された溶液ポリマーのモル質量分布を示す。

#### 【符号の説明】

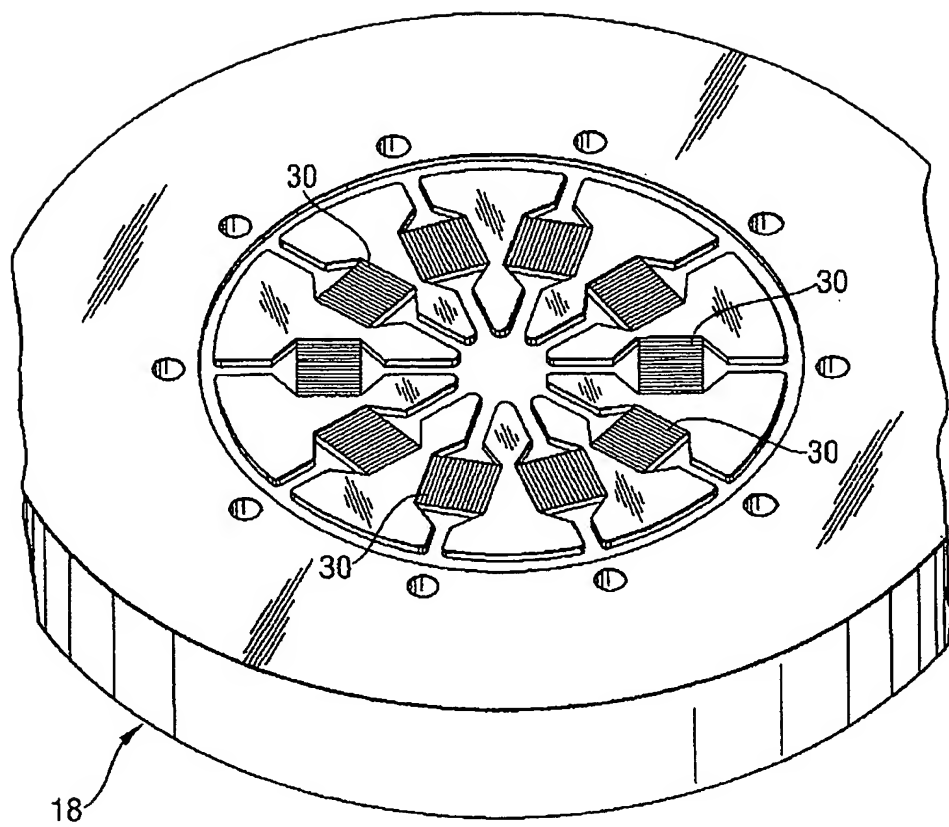
- 1 溶液ポリマーの製造プラント
- 2、3 モノマー／溶媒混合物用貯留装置
- 4、5 開始剤／溶媒混合物用貯留装置
- 6、7、13、14 計量、制御装置
- 8、9、10、17、29 濾過装置
- 11、12 熱交換器

- 15、16 加熱装置
- 18 マイクロミキサー
- 19 予備ミキサー
- 20 チューブ型反応器
- 21、22、23 チューブ
- 24 排出容器
- 30 混合単位
- 31 ラメラチャンネル
- 32、33 制御弁
- M モーター

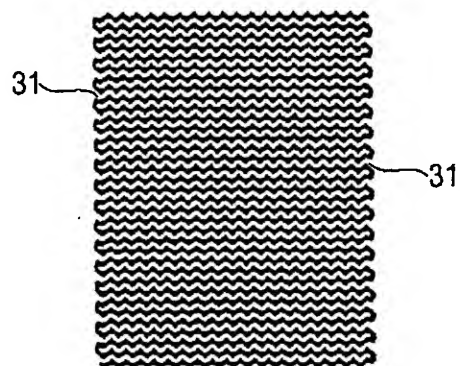
【図1】



【図2】

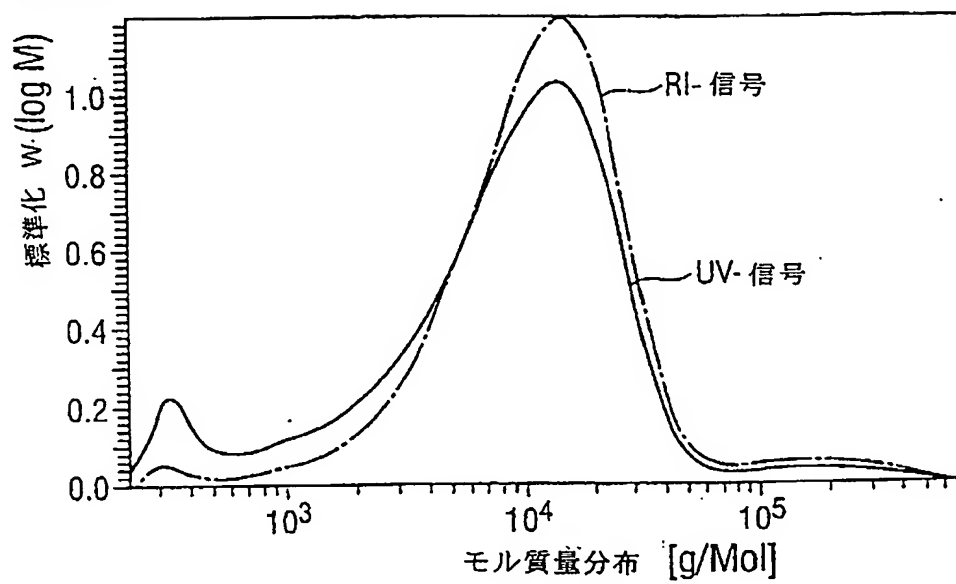
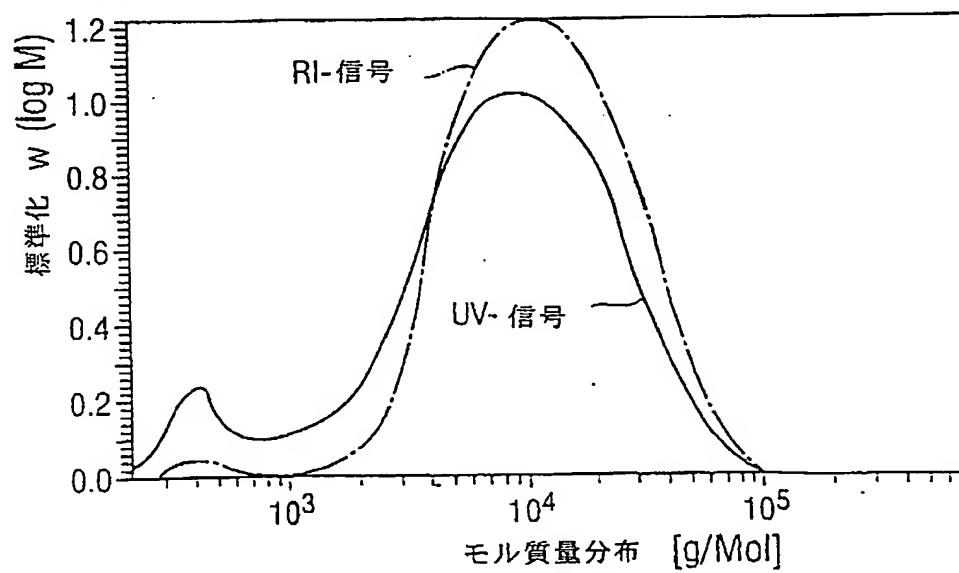
**Fig. 2**

【図3】

**Fig. 3**



【図 4】

**Fig. 4a****Fig. 4b**

【手続補正書】

【提出日】平成13年4月23日(2001. 4. 23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の反応パートナー(出発物質)をマイクロミキサーを通して案内し、そしてお互いを合流、混合させる、遊離ラジカル重合によりポリマーを連続製造するための方法であって、該出発物質がマイクロミキサー(18)に入る前に、該出発物質を、それら出発物質が該マイクロミキサー(18)に入った後に所要反応温度に達する程度まで予熱する工程を含んで成り、この場合該出発物質は、双峰モル質量分布または高分子量画分の形成が抑えられ、そして該モノマー反応パートナーの重合が該マイクロミキサーの下流にあるチューブ型反応器(20)の中で起こるような方法で、該マイクロミキサー中で、拡散および／または乱流によりお互いに混合される、上記の方法。

【請求項2】 モル質量分布の数平均 $M_n$ と重量平均 $M_w$ とを有するポリマー中に、理想的に混合された状態での遊離ラジカル重合による分布幅 $M_n/M_w$ が確立されるような方法で反応を行う、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 スチレンが添加され、そして溶媒を含んでいるアクリレート系モノマーより成る一方の出発物質が、第一の加熱された熱交換器(11)を流通する、請求項1に記載の方法。

【請求項4】 スチレンが添加されていない、溶媒を含んでいるアクリレート系モノマーより成る一方の出発物質が、加熱された熱交換器(11)を流通する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】 遊離ラジカル開始剤と溶媒より成る他方の出発物質を第二の熱交換器(12)を通過させる、請求項1に記載の方法。

【請求項6】 モノマー／溶媒の出発物質と開始剤／溶媒の出発物質とを、

マイクロミキサーに1:1~10:1、特に9:1の混合比で供給する、請求項1に記載の方法。

【請求項7】 反応パートナーのための貯留装置(2、3;4、5)、計量、制御装置(6、7)、濾過装置(8~10、17、29)を装備し、そして予備ミキサー(19)を具え、または具えていない、請求項1~6の1項または2項以上に記載の方法に従ってポリマーを連続製造するための装置において、各ケースとも、加熱された熱交換器(11;12)がモノマー/溶媒の出発物質のための貯留装置(2、3)および開始剤/溶媒の出発物質のための貯留装置(4、5)の両装置の下流にそれぞれ接続されており、二つの該熱交換器は各々ライン(27、28)を経由してマイクロミキサー(18)に接続されており、そして該マイクロミキサー(18)は、溶液ポリマー用の排出容器(24)に接続されているチューブ型反応器(20)に接続されている、上記の装置。

【請求項8】 マイクロミキサー(18)が予備ミキサー(19)を介してチューブ型反応器(20)に接続されている、請求項7に記載の装置。

【請求項9】 熱交換器(11;12)が反応温度よりも低い温度から反応温度まで予熱される、請求項7に記載の装置。

【請求項10】 マイクロミキサー(18)が、星型形状に配置されている多数の混合単位(30)を具えるマイクロミキサー配置より成り、そして1混合単位当たりのチャンネル(31)の数が $2 \times 16 \sim 2 \times 18$ 本である、請求項7に記載の装置。

【請求項11】 チューブ型反応器(20)が冷却された排出ライン(25、26)を経由して排出容器(24)に排出する、請求項7に記載の装置。

【請求項12】 排出容器(24)が、攪拌機をモーターMで回転させることができる攪拌機付きタンクである、請求項11に記載の装置。

【請求項13】 チューブ型反応器(20)が、それぞれ別々に加熱することができ、直列に接続されている複数のチューブ(21、22、23)より成っている、請求項7に記載の装置。

【請求項14】 チューブが各々ミキサーを内蔵している、請求項13に記載の装置。

【請求項 15】 排出ライン（25、26）の各々の中に制御弁（32、33）が配置され、それによってチューブ型反応器（20）の中の運転圧力を、該チューブ型反応器中の反応混合物が沸騰するのを避けるような方法で制御することができるようになっている、請求項 11 に記載の装置。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PL/EP 99/01734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	C08F2/00	B01J19/24 C08F2/06 B01J19/00 C08F20/12
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C08F B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim NO.
X	EP 0 749 987 A (ATO CHEM ELF SA) 27 December 1996 (1996-12-27) cited in the application claims; figure 1; examples 5-16	1-15
A	DE 29 40 043 A (HENKEL KGAA) 16 April 1981 (1981-04-16) example 1	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
21 September 1999		29/09/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 5818 Patentplan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 631 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Friederich, P

Form PCT/ISA210 (second sheet) July 1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 99/01734

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0749987 A	27-12-1996	FR 2735480 A	20-12-1996
		CA 2178995 A	16-12-1996
		CN 1140180 A	15-01-1997
		CZ 9601715 A	15-01-1997
		DE 69601831 D	29-04-1999
		ES 2129937 T	16-06-1999
		JP 9003102 A	07-01-1997
		SK 75196 A	09-04-1997
		US 5886112 A	23-03-1999
DE 2940043 A	16-04-1981	NONE	

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト (参考)
C 0 8 F 212/08		C 0 8 F 212/08	
(72) 発明者	バイヤー, トーマス		
	ドイツ連邦共和国デー-65812		
	ゾーデン, ブーヘンヴェーク 16		
(72) 発明者	ヴルフ, シュテファン		
	ドイツ連邦共和国デー-41066		
	ングラントバッハ, ダンマーシュトラーセ		
	111		
Fターム (参考)	4G075 AA32 AA45 BB05 BD15 CA02		
	CA03 CA54 DA01 EA06 EB21		
	EC06 EC11 ED01 ED02		
	4J011 AA05 AA07 DA04 DB05 EC08		
	HB12 HB18		
	4J100 AB02Q AL02P CA01 CA04		
	DA01 DA04 FA19 FA47		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**